

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-115895

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

B08B 3/08

(21)Application number : 06-252139

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 18.10.1994

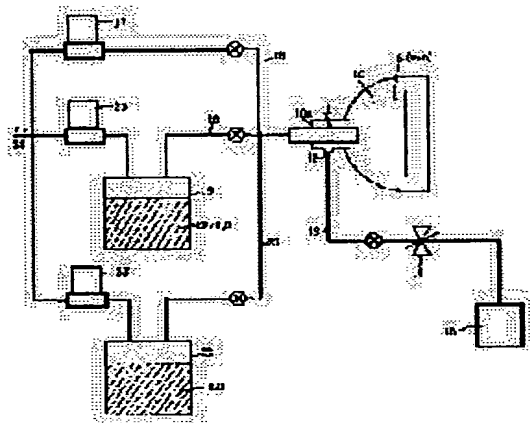
(72)Inventor : HATADA SHINJI

## (54) CLEANING METHOD FOR SUBSTRATE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To ensure the consistency and reproducibility of processing and further reduce a time required for processing, by forming a liquid layer on the surface of a substrate while supplying solvent vapor under a pressure lower than a required reaction pressure.

**CONSTITUTION:** A reaction chamber 10 is evacuated. Carrier gas N<sub>2</sub> is introduced into a solvent vapor generating chamber 22 through MFC 23, and the steam of ultrapure water is fed to the reaction chamber 10. Thus a thin film of water is formed on the surface of a wafer S under a liquid layer formation pressure of approx. 80Torr. Then carrier gas N<sub>2</sub> is introduced into a chemical vapor generating chamber 19 through MFC 20, and the vapor of hydrogen fluoride solution is fed to the reaction chamber 10. At the same time, carrier gas N<sub>2</sub> is fed to the solvent vapor generating chamber 22 through MFC 23, and the steam of ultrapure water is introduced into the reaction chamber 10 to obtain a liquid layer formation pressure of approx. 80Torr. Thereafter, the pressure is increased to a reaction pressure of approx. 150Torr to condense the vapor of hydrogen fluoride solution on the wafer. The resultant condensate is reacted with a silicon thermal oxide film formed on the wafer, and then removed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-115895

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	8 4 1 V			
	M			
B 0 8 B 3/06	A 2119-3B			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

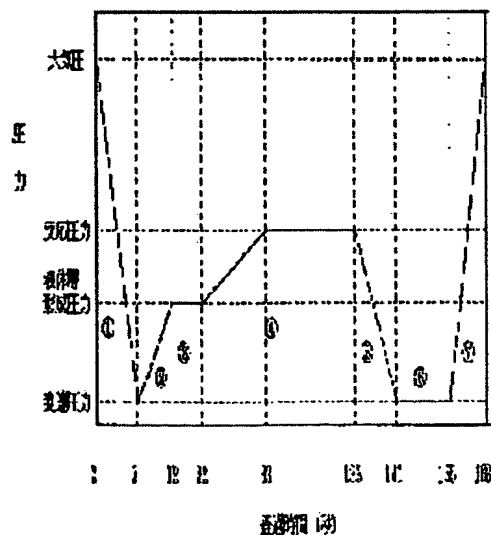
(21) 出願番号	特開平8-252139	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成8年(1994)10月18日	(72) 発明者	畑田 伸二 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 森 道雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 基板の洗浄方法

(57) 【要約】

【構成】 反応室内を排気し、溶媒蒸気を供給して基板の表面に液体層を形成し、薬液蒸気を供給して所定の反応圧力において基板を洗浄する基板の洗浄方法において、前記所定の反応圧力より低い圧力において溶媒蒸気を供給し基板の表面に液体層を形成する基板の洗浄方法。

【効果】 洗浄の処理の均一性と再現性を確保しつつ、処理時間を短く抑え、処理の生産性を向上することができる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応室内を排気し、前もって溶媒蒸気を供給して基板の表面に液体層を形成し、蒸気蒸気を供給して所定の反応圧力において基板を洗浄する基板の洗浄方法において、前記所定の反応圧力より低い圧力において溶媒蒸気を供給し基板の表面に液体層を形成することを特徴とする基板の洗浄方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体素子製造工程で用いるウェハ等の基板の洗浄方法に関し、より詳細には、蒸気蒸気を用いてウェハ等の基板をドライ洗浄する基板の洗浄方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 半導体素子製造工程においては、ウェハ上の不純物・不要物の除去が性能確保と歩留まり確保のために重要であるため、ウェハの洗浄は頻りに行われる。従来、ウェハの洗浄は、洗浄用液体の中にウェハを浸す液槽での処理（ウェット処理）が専らであった。しかし、ウェット処理には、前記洗浄用液体中から微粒子が付着する問題や、不純物が再付着する汚染の問題があるほか、廃液による環境汚染等の問題もあり、液槽を用いないドライ処理への移行が試みられており、その一つの方法として、減圧下で蒸気蒸気を用いる気相洗浄方法が検討されている。

【0003】 減圧下でフッ化水素水溶液などの蒸気蒸気を用いて気相洗浄する方法は、主に以下の工程からなっている。

【0004】 ポンプダウン：反応室内を真空排気することによって残存している空気などの不純物を除去する。

【0005】 バックフィル：真空排気した反応室に不活性ガス（通常は窒素）を吸入し、所定の圧力まで昇圧させる。

【0006】 蒸気導入（反応）：蒸気の蒸気、希釈用の溶媒の蒸気を所定の割合で反応室内に導入し、所定の反応圧力まで昇圧させる。所定の反応圧力に到達した後は、真空排気弁を調節して圧力が所定の反応圧力に保たれるようにする。

【0007】 ポンプダウン：再び真空排気を行って、ウェハ表面から蒸気、溶媒、前記反応の結果生じた反応生成物を取り除く。

【0008】 テンソーブ：真空排気を所定の時間続け、残存する液体層を完全に除去するとともに、表面に吸着した蒸気分子や溶媒分子を取り除く。

【0009】 バックフィル：不活性ガスで反応室の圧力を大気圧まで昇圧し、ウェハの取り出しを可能にする。

【0010】 すなわち、所定の圧力で溶媒蒸気によって希釈された蒸気蒸気は反応室内に配置された洗浄対象の

ウェハ表面で凝縮し、液体層を形成する。液体層内では溶媒内にウェハを浸した場合と同様の反応がおこる。すなわち、ウェハ上の除去対象物質はこの蒸気によって、溶解あるいは分解される。そして、反応生成物は真空排気によって蒸気、希釈用の溶媒とともに除去される。

【0011】 しかしながら、ウェハ表面の吸着水分量、及びウェハ上の薄膜内の水分含有量などが異なる場合、蒸気蒸気の凝縮、液体層の形成の速度が変化する。また、初期過程においては蒸気蒸気が不均一にウェハ上に供給され、蒸気蒸気の凝縮、液体層の形成の速度が変化する場合もある。これらの変化は反応速度の変化として現れ、ウェハ全体、或いは異なるウェハでみた場合、反応ムラとして観測され、除去量の均一性、再現性を損なうという問題があった。ことに直前の工程から洗浄工程に到るまでの経過時間や製造現場の雰囲気（クリーン度、湿度、温度、保管状態など）にウェハの表面状態は大きく影響を受けるため、保管状態の良くないウェハでは均一性、再現性は確保することが困難であった。

【0012】 また、反応に関わる反応性の分子（反応活性種）はウェハ上の液体層の中では専ら拡散によって除去対象物質に到達すると考えられる。この過程においてもウェハ表面の初期状態が異なっていることにより生じた液体層の不均一は反応速度に反映される。つまり、形成ムラのある液体層では反応活性種の供給速度にもムラが反映され、不均一さが助長されるのである。

【0013】 減圧下で蒸気蒸気を用いる洗浄は、使用蒸気中の不純物や微粒子の付着、あるいは汚染の再付着などの問題を回避することができる他、蒸気の使用量を大きく低減できるなどの利点に富むが、上記の問題により均一性、再現性が確保困難であり、実際の生産現場で使用することは困難であった。ことに自然酸化膜の除去が洗浄の目的である場合では、対象となる自然酸化膜の膜厚が薄い場合、反応の初期過程での不均一さの影響がより一層大きくなるので、均一性、再現性の確保はより困難であった。

【0014】 そこで、この問題を解決する方法として、前記の蒸気導入（反応）工程の前に、溶媒導入工程を設け、反応活性種ではない溶媒の蒸気を先に導入し、予めウェハの表面に液体の層を形成させることで反応開始時点でのウェハの表面状態を均一化する方法が提案されている（特開平5-275411号公報）。これによって、薄い酸化膜の除去に際しても高い均一性と高い再現性を同時に実現できる。

##### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】 上記の方法、すなわち、蒸気蒸気の導入に先だって、反応活性種を含まない希釈用の溶媒蒸気を導入し、予めウェハの表面に液体の層を形成する方法では、ウェハ表面の吸着水分量及びウェハ上の薄膜内の水分含有量にかかわらず、希釈用の溶媒の液体層がウェハ表面に均一に形成される。したがっ

て、その後導入される薬液蒸気の反応活性種のウェハ表面への到達は、均一な液体層内の拡散によって律速されるため、ウェハ表面の状態及び薬液蒸気導入の不均一に起因する除去の均一性、再現性の低下がない処理が可能である。しかし、薬液蒸気の反応活性種のウェハ表面への到達がこの液体層内での拡散に依存しており、この液体層が比較的厚く形成されるため、薬液蒸気導入から反応開始までの時間が著しく長く、その結果処理時間が長くなり、処理の生産性が低下するという問題があった。

【0016】本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、処理の均一性と再現性を確保しつつ、処理時間を短く抑え、処理の生産性を向上させることができるウェハ等の基板の洗浄方法を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の試料の洗浄方法は、反応室内を排気し、溶媒蒸気を供給して基板の表面に液体層を形成し、薬液蒸気を供給して所定の反応圧力において基板を洗浄する基板の洗浄方法において、前記所定の反応圧力より低い圧力において溶媒蒸気を供給し基板の表面に液体層を形成することを特徴としている。

【0018】

【作用】希釈用の溶媒蒸気によって試料の表面に形成される液体層の厚みは圧力に依存する。液体層の厚みは、低圧力の場合薄く、高圧力の場合厚く形成される。

【0019】本発明方法によれば、洗浄処理において最適な圧力である反応圧力とは異なる圧力、すなわちそれより低い圧力において希釈用の溶媒蒸気を供給し試料の表面に液体層を形成するので、液体層の厚みを薄くすることができる。したがって、初期過程において薬液蒸気の反応活性種がこの液体層を拡散するのに必要な時間を短くすることができるので、反応開始までの時間の遅延が小さく、従来の比較的厚い液体層が形成されることに起因する処理時間の増加を抑えることができる。

【0020】この希釈用の溶媒蒸気の供給は、反応圧力より低い圧力であれば良く、一定の圧力で導入しても、圧力を変化させつつ導入しても、どちらでも良い。

【0021】

【実施例】以下、本発明の試料の洗浄方法の実施例を図面に基いて説明する。図1は、実施例の基板の洗浄方法の実験に用いた減圧気相洗浄装置の模式図である。図中10は炭化硅素（SiC）等で形成された略半球体状の反応室である。反応室10の先端部には突部10aが形成されており、この突部には反応室10内に反応性薬液蒸気、溶媒蒸気、不活性ガスを供給するためのノズル11と反応室10内を排気するための排気口12が設けられている。排気口12は、排気路13、コンダクタンス可変の真空排気弁14を介して真空ポンプ15に接続されている。

【0022】ノズル11は、不活性ガス導入路16を介して、不活性ガス供給路24に接続されており、その経路に、流量を制御するためのマスフローコントローラ（以下、MFCと記す）17が設けられている。さらにノズル11は、薬液蒸気供給路18を介して、もう一方がMFC20及び不活性ガス供給路24に接続された薬液蒸気発生室19に、また溶媒蒸気供給路21を介して、もう一方がMFC23及び不活性ガス供給路24に接続された溶媒蒸気発生室22に接続されている。

【0023】薬液蒸気発生室19及び溶媒蒸気発生室22は、図示しない加熱手段を備え、薬液および溶媒の温度をそれぞれ所定の温度に維持できる構成となっている。また、薬液蒸気供給路18及び溶媒蒸気供給路21も、図示しない加熱手段を備え、所定の温度に加熱できる構成となっている。通常、薬液はフッ化水素（HF）水溶液あるいは塩化水素（HCl）水溶液等から選ばれた1つまたは複数が用いられ、前記薬液を希釈する希釈用溶媒は、超純水あるいは2-プロパノール（イソプロピルアルコール、IPA）等から選ばれた1つまたは複数が用いられる。

【0024】実施例のウェハの洗浄方法を上記ウェハ洗浄装置に適用した場合の処理シーケンスを示す図2に基づいて説明する。図2の縦軸は反応室10内の圧力の変化、横軸は経過時間である。各処理シーケンスの説明は図2に示した各処理シーケンスの番号と対応しており、（ ）内に示した数値は各処理シーケンスに要する時間（秒）を示している。

【0025】本実施例では、ウェハSは6インチシリコンウェハであり、洗浄除去対象はウェハ上に形成されたシリコン熱酸化膜（膜厚：約1000nm）であり、前記シリコン熱酸化膜を11nm除去するように処理シーケンスを構成した。薬液は38.4%フッ化水素水溶液（共沸温度）、前記薬液を希釈する希釈用の溶媒は超純水（抵抗値：15MΩ/cm以上）を用い、不活性ガスはN<sub>2</sub>を用いた。薬液蒸気発生室19は40℃に、溶媒蒸気発生室22も40℃に維持した。

【0026】ポンプダウン（7秒間）：反応室10内を真空排気することによって残存している空気などの不純物を除去する。

【0027】バックフィル（5秒間）：真空排気した反応室10に不活性ガス供給路16を介してノズル11からN<sub>2</sub>を導入し、反応室10内の圧力を液体層形成圧力80Torrまで昇圧させる。

【0028】溶媒導入（10秒間）：2.0slmのキャリアガスN<sub>2</sub>をMFC23を介して溶媒蒸気発生室22に導入し、溶媒蒸気発生室22から溶媒蒸気供給路21を介して、超純水の蒸気を反応室10内に導入し、前記液体層形成圧力80TorrにおいてウェハSの表面に水の薄い膜を形成する。

【0029】薬液導入（昇圧：10秒間、反応：10

0秒間)：先ず、1. 0slmのキャリアガスN<sub>2</sub>をMFC20を介して蒸液蒸気発生室19に導入し、蒸液蒸気発生室23から蒸液蒸気供給路18を介して、フッ化水素水溶液の蒸気を反応室10内に導入するとともに、

1. 0slmのキャリアガスN<sub>2</sub>をMFC23を介して溶媒蒸気発生室22に導入し、溶媒蒸気発生室22から溶媒蒸気供給路21を介して、超純水の蒸気を反応室10内に導入し、液体層形成圧力80Torrとし、その後、蒸液蒸気供給側のキャリアガスN<sub>2</sub>の流量を1. 0slm、溶媒蒸気供給側のキャリアガスN<sub>2</sub>の流量を1. 0slmまで10秒間以增加させ、反応圧力150Torrまで昇圧し、その後100秒間この圧力を維持して、フッ化水素水溶液の蒸気をウエハ上に凝縮させ、前記フッ化水素の反応活性種を液体層内で拡散させてウエハ上に形成されたシリコン熱酸化膜と反応させ除去する。

【0030】ポンプダウン(7秒間)：真空ポンプ15により再び真空排気を行って、ウエハS表面から蒸液、溶媒、反応生成物を取り除く。

【0031】デゾーブ(25秒間)：さらに真空排気を所定の時間続けて、残存する液体層を完全に除去するとともに、ウエハS表面に吸着した蒸液分子や水分を取り除く。

【0032】バックフィル(13秒間)：不活性ガス供給路16を介して、ノズル11からN<sub>2</sub>を導入して、反応室の圧力を大気圧まで昇圧し、ウエハの取り出しを可能にする。

【0033】これに対して従来の処理シーケンスを示す図4に基づいて説明する。図2と同様、図4の縦軸は反応室10内の圧力の変化、横軸は経過時間である。なお、処理シーケンス以外の実験条件は先のものと同じである。

【0034】ポンプダウン(7秒間)：反応室10内を真空排気することによって残存している空気などの不純物を除去する。

【0035】バックフィル(8秒間)：真空排気した反応室10に不活性ガス供給路16を介してノズル11からN<sub>2</sub>を導入し、反応室10内の圧力を反応圧力150Torrまで昇圧させる。

【0036】溶媒導入(10秒間)：5. 0slmのキャリアガスN<sub>2</sub>をMFC23を介して溶媒蒸気発生室22に導入し、溶媒蒸気発生室22から溶媒蒸気供給路21を介して、超純水の蒸気を反応室10内に導入し、前記反応圧力150TorrにおいてウエハSの表面に水の薄い膜を形成する。

【0037】蒸液導入(反応：144秒間)：0. 3slmのキャリアガスN<sub>2</sub>をMFC20を介して蒸液蒸気発生室19に導入し、蒸液蒸気発生室19から蒸液蒸気供給路18を介して、フッ化水素水溶液の蒸気を反応室10内に導入するとともに、4. 7slmのキャリアガスN<sub>2</sub>をMFC23を介して溶媒蒸気発生室22に導入

し、溶媒蒸気発生室22から溶媒蒸気供給路21を介して、超純水の蒸気を反応室10内に導入し、反応圧力150Torrにおいて、フッ化水素水溶液の蒸気をウエハ上に凝縮させ、前記フッ化水素の反応活性種を液体層内で拡散させてウエハ上に形成されたシリコン熱酸化膜と反応させ除去する。

【0038】ポンプダウン(7秒間)：真空ポンプ15により再び真空排気を行って、ウエハS表面から蒸液、溶媒、反応生成物を取り除く。

【0039】デゾーブ(25秒間)：さらに真空排気を所定の時間続けて、残存する液体層を完全に除去するとともに、ウエハS表面に吸着した蒸液分子や水分を取り除く。

【0040】バックフィル(13秒間)：不活性ガス供給路16を介して、ノズル11からN<sub>2</sub>を導入して、反応室の圧力を大気圧まで昇圧し、ウエハの取り出しを可能にする。

【0041】溶媒導入を従来例より低圧で行った上記実施例の処理シーケンスを用いることにより、蒸液導入(反応)時間を144秒間から155秒間に短縮することができることを確認した。これにより、従来の処理シーケンスでは214秒間に対して、実施例の処理シーケンスでは144秒間に処理時間を短縮することができた。

【0042】また、従来の処理シーケンスでは平均11nmのシリコン熱酸化膜除去において6インチウエハの面内均一性±3. 2%、ウエハ25枚での再現性±2. 1%であったが、実施例の処理シーケンスでは6インチウエハの面内均一性±1. 5%、ウエハ25枚での再現性±1. 5%であり、均一性、再現性とも従来の処理シーケンスに比べ向上していることが確認された。

【0043】次に別の実施例の処理シーケンスを示す図3に基づいて説明する。図2と同様、図3の縦軸は反応室10内の圧力の変化、横軸は経過時間である。なお、処理シーケンス以外の実験条件は先の実施例および従来例のものと同じである。

【0044】ポンプダウン(7秒間)：反応室10内を真空排気することによって残存している空気などの不純物を除去する。

【0045】バックフィル・溶媒導入(5秒間)：真空排気した反応室10に不活性ガス供給路16を介してノズル11からN<sub>2</sub>を流量を増加させつつ最終的には1. 0slm導入するとともに、キャリアガスN<sub>2</sub>を流量を増加させつつ最終的には1. 0slmをMFC23を介して溶媒蒸気発生室22に導入し、溶媒蒸気発生室29から溶媒蒸気供給路21を介して、超純水の蒸気を反応室10内に導入することにより、前記液体層形成圧力80Torrまで反応室10内の圧力を昇圧させつつウエハSの表面に水の薄い膜を形成する。

【0046】蒸液導入(昇圧：10秒間、反応：10

0秒間)：先ず、1、0slmのキャリアガスN<sub>2</sub>をMF C20を介して蒸液蒸気発生室19に導入し、蒸液蒸気発生室19から蒸液蒸気供給路18を介して、フッ化水素水溶液の蒸気を反応室10内に導入するとともに、

1、0slmのキャリアガスN<sub>2</sub>をMF C23を介して溶媒蒸気発生室22に導入し、溶媒蒸気発生室22から溶媒蒸気供給路21を介して、超純水の蒸気を反応室10内に導入し、液体層形成圧力80Torrとし、その後、蒸液蒸気供給側のキャリアガスN<sub>2</sub>の流量を1、0slm、溶媒蒸気供給側のキャリアガスN<sub>2</sub>の流量を1、0slmまで10秒間で増加させ、反応圧力150Torrまで昇圧し、その後100秒間この圧力を維持して、フッ化水素水溶液の蒸気をウエハ上に凝縮させ、前記フッ化水素の反応活性種を液体層中で拡散させてウエハ上に形成されたシリコン熱酸化膜と反応させ除去する。

【0047】ポンプダウン(7秒間)：真空ポンプ15により再び真空排気を行って、ウエハS表面から蒸液、溶媒、反応生成物を取り除く。

【0048】デソープ(25秒間)：さらに真空排気を所定の時間続けて、残存する液体層を完全に除去するとともに、ウエハS表面に吸着した蒸液分子や水分を取り除く。

【0049】バックフィル(13秒間)：不活性ガス供給路16を介して、ノズル11からN<sub>2</sub>を導入して、反応室の圧力を大気圧まで昇圧し、ウエハの取り出しを可能にする。

【0050】本実施例においては、先の実施例のバックフィルの工程と溶媒導入の工程とを同時に行うことにより、液体層の形成を最適化し、さらに処理時間の短縮を可能とした。

【0051】これにより、さらに、蒸液導入(反応)時間を144秒間に短縮することができることを確認した。また、全体の処理時間157秒間に短縮することができた。

【0052】また、本実施例においても平均11nmのシリコン熱酸化膜除去において6インチウエハの面内均一性±1、9%、ウエハ25枚での再現性±0、7%とやはり、均一性、再現性とも従来の処理シーケンスに比べ向上していることが確認された。

【0053】また、先の実施例及び本実施例の処理シーケンスで処理を行ったウエハの面内の微粒子増減を測定したが、従来のシーケンスと同様に、6インチウエハ1枚あたり±15コであり、洗浄工程で微粒子の付着がないと判断できる結果を得た。すなわち、微粒子の付着

がほとんどないという従来のシーケンスで得ることができていた利点を損なうことがないことが確認された。

【0054】また、蒸液として38、4%フッ化水素水溶液(共沸温度)、前記蒸液を希釈する希釈用の溶媒として超純水(抵抗値：16MΩ/cm以上)を用いたシリコンの熱酸化膜除去の先の実施例及び本実施例の処理シーケンスでは、液体層形成圧力としては反応圧力より低い圧力であれば処理時間を短縮する効果があるが、液体層形成圧力として先の80Torrを含む20Torr～100Torrがより有効であった。

【0055】

【発明の効果】以上詳述したように本発明のウエハ等の基板の洗浄方法にあっては、洗浄処理において最適化された圧力である反応圧力とは異なる圧力、すなわちそれより低い圧力において希釈用の溶媒蒸気を供給し試料の表面に液体層を形成するので、液体層の厚みを薄くすることができ、処理の均一性と再現性を確保しつつ、処理時間を短く抑え、処理の生産性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のウエハの洗浄方法の実験に用いた減圧気相洗浄装置を示した模式図である。

【図2】実施例のウエハ洗浄方法の処理シーケンスを示したグラフである。

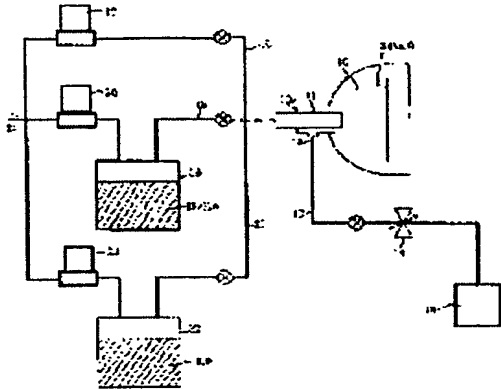
【図3】別の実施例のウエハ洗浄方法の処理シーケンスを示したグラフである。

【図4】従来のウエハ洗浄方法の処理シーケンスを示したグラフである。

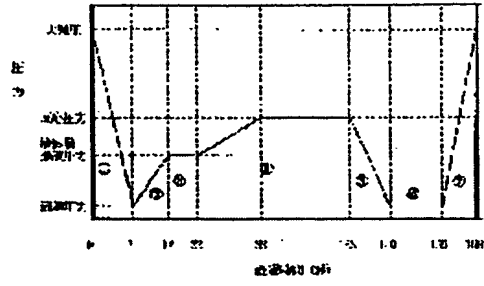
【符号の説明】

- 10 反応室
- 10a 突部
- 11 ノズル
- 12 排気口
- 13 排気路
- 14 真空排気弁
- 15 真空ポンプ
- 16 不活性ガス供給路
- 17 マスフローコントローラ(MFC)
- 18 蒸液蒸気供給路
- 19 蒸液蒸気発生室
- 20 マスフローコントローラ(MFC)
- 21 溶媒蒸気供給路
- 22 溶媒蒸気発生室
- 23 マスフローコントローラ(MFC)
- 24 不活性ガス供給路

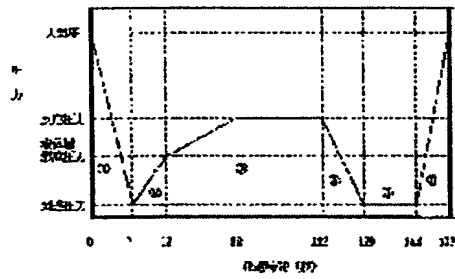
【图 1】



【图 2】



【图 3】



【图 4】

